

LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

Patent number: JP61029821
Publication date: 1986-02-10
Inventor: KAMOI SUMIO; ENOMOTO TAKAMICHI; OKUNO ZENJIRO; NARUSE SHO
Applicant: RICOH KK
Classification:
- international: **G02F1/1339; G02F1/133; G09F9/00; G02F1/13; G09F9/00; (IPC1-7): G02F1/133; G09F9/00**
- european:
Application number: JP19840150917 19840720
Priority number(s): JP19840150917 19840720

Report a data error here

Abstract of JP61029821

PURPOSE:To improve reliability for high-temp. and high humidity by using siloxane for the inside sealing layer of plural sealing layers constituting the outside peripheral sealing part of plastic substrates and using a polymerizable compd. having a specific number of polymerizable functional groups such as acryloyl groups for the outside sealing layer. **CONSTITUTION:**The outside peripheral sealing parts to the plastic substrates 1, 1' are constituted of the plural sealing layers 5, 6. The inside sealing layer 5 thereof is formed of the siloxane adhesive agent and the outside sealing layer 6 is the polymerizable compsn. consisting essentially of the polymerizable compd. having ≥ 3 polymerizable functional groups such as acryloyl groups of methacryloyl groups. The sealing part is constituted of such plural layers. Since the silicone adhesive agent is used for the inside sealing layer 5, no adverse influences are exerted to a liquid crystal 4 and oriented films 3, 3'. The generation of defective orientation is obviated and the leakage of the liquid crystal material is prevented by providing the sealing layer 6 consisting of the polymerizable material contg. the acryloyl groups, etc. The reliability is thus improved and the resistance to high temp. and high humidity is improved. Such element is capable of withstanding severe environmental conditions for a long period of time.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 公開特許公報(A) 昭61-29821

① Int. Cl.⁴

識別番号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)2月10日

G 02 F 1/133
G 09 F 9/00

1 2 5

8205-2H
H-6731-5C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑨ 発明の名称 液晶表示素子

⑥ 特 願 昭59-150917

⑦ 出 願 昭59(1984)7月20日

⑧ 発 明 者	嶋 井 澄 男	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑧ 発 明 者	榎 本 孝 道	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑧ 発 明 者	奥 野 善 次 郎	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑧ 発 明 者	成 瀬 省	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑦ 出 願 人	株 式 会 社 リ コ ー	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	
⑦ 代 理 人	弁 理 士 池 浦 敏 明		

明 細 書

1. 発明の名称

液晶表示素子

2. 特許請求の範囲

- (1) プラスチック基板の外周シール部が複数のシール層より構成され、かつ基板内の内側のシール層はシロキサン系接着剤から形成され、外側のシール層はアクリロイル基及びメタアクリロイル基の中から選ばれた重合性官能基を3個以上有する重合性化合物を主体とする重合性組成物から形成されたものであることを特徴とする液晶表示素子。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は液晶表示素子に関するものである。

〔従来技術〕

液晶表示素子は、所定の電極パターンを有する2枚の透明な上下基板の間に液晶物質を封入した構成であり、この上下基板としては透明な電極をつけるための高温処理を考慮して従来ガラスが用いられ、これをスペーサーを介してエポキシ接着

剤あるいは低融点ガラスハンダで外周部を接着することが行われてきた。しかしガラスは欠け易いため近時、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの可撓性を有するプラスチックフィルムを基板として用いたものが開発され、従来のガラス基板に比べ耐衝撃性の向上、曲面表示が容易、安価である等の利点が挙げられている。第2図は、このプラスチック基板の液晶表示素子の一例を示し、すなわちプラスチック基板1a、1a'にホトリソグラフィ等の方法により透明導電膜2a、2a'を所定の電極形状に形成したのち配向剤を塗布して配向膜3a、3a'を形成し、さらにラビングを行い、これら基板1a、1a'をエポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂等の接着剤層5aを介して外周部を接着し、内部空間に液晶4aを充填したのち液晶注入口を封止して構成されている。しかし、上記の如く構成された液晶表示素子は、接着剤層5aとしてエポキシ系等の柔軟性に欠ける接着剤を用いた場合には、接着しなかつたり、接着しても接着層と基板との弾性

車の差が大きいので表示素子を剥がして用いる場合、または製造工程中に曲げ応力が加わった場合等に割離しやすく、従つて、液晶漏れや外部からの不純物の侵入が起り易い。一方、ウレタン、アクリル系等の柔軟性を有する接着剤を用いた場合には、接着しなかつたり、接着しても接着剤自体のガス透過性、水蒸気透過性、液晶の透過性が高いためやはり外部からの不純物の侵入や液晶漏れが起り易く、また、接着剤の成分や不純物が液晶や配向膜に悪影響を与える場合もある。特開昭57-178221号公報には、シロキサン結合を有する反応硬化型ポリマー(以下シリコン系接着剤という)をシール用接着剤として用いることが示されている。このシリコン系接着剤は、接着力及び液晶や配向膜に対する影響の点では良好なものであるが、信頼性、特に高温保存性の点では十分なものとはいへなかつた。

以上のように、従来公知の液晶表示素子においては、シールでの気密性が十分でなくそのため経時劣化、特に高温保存、高温高湿保存時における

劣化が著しく、実用上未だ満足できるものではなかつた。

【目 的】

本発明は、上記従来ものの欠点の無い高气密性が保持されると共に、信頼性上の問題、殊に耐高湿性、耐高温高湿性に改良された液晶表示素子を提供することを目的とする。

【構 成】

本発明によれば、プラスチック基板の外周シール部が複数のシール層より構成され、かつ基板内の内側のシール層はシロキサン系接着剤から形成され、外側のシール層はアクリロイル基及びメタアクリロイル基の中から選ばれる重合性化合物を主体とする重合性組成物から形成されたものであることを特徴とする液晶表示素子が提供される。

次に、本発明の液晶表示素子の1実施例を第1図に説明すると、1,1'は透明基板、2,2'は酸化インジウム、酸化スズ等からなる透明導電膜、3,3'は配向膜、4は液晶である。5,6はシール部であり、シール層5とシール層6とから構成され、内周シ-

- 3 -

ル層5の外方に、さらにその内周シール層5に沿つて別個のシール層6を設けてある。シール層5,6の空隙部7には、液晶が封入されていてもいなくてもよい。このように、シール部を多重構造とすることにより、柔軟性を有する接着剤を用いた場合でも、外部からの不純物、ガス等の侵入が防止されると共に、セル内部からの液晶もれも減少される。第1図において、シール層5とシール層6との間には空隙部7が形成されているが、この空隙部7は形成しなくてもよく、空隙部7を形成する場合には、この空隙部7には、液晶を充満封入させるのが好ましい。この場合には、シール部を単に多重構造とした場合よりも、外部からの不純物やガス等の侵入防止効果及びセル内部からの液晶漏れ防止効果は一層高められたものとなる。さらに、シール層5,6間に液晶を封入しない場合には、加熱によりシール層5,6間の空隙部に存在する空気が膨張してシール内部に侵入する場合もあるが、シール層5,6間に液晶を充満させる場合には、このような不都合は全く生じない。

- 4 -

本発明においては、前記内側のシール層5をシロキサン系接着剤で形成し、外側のシール層6をアクリロイル基及びメタアクリロイル基の中から選ばれる重合性官能基を3個以上有する重合性化合物を主体とする重合性組成物を用いて形成する。シロキサン系接着剤層5は、液晶に対しては悪影響を与えないが、液晶のある成分(低分子成分)は、液晶セルを高温放置した場合、このシロキサン系接着剤層5を通して系外に移行する。この問題は、前記空隙部7に液晶を充満することによつて改良することができるが、80℃以上の高温放置では未だ満足すべき結果は得られなかつた。そこで、本発明の場合、外周シール層5の接着剤として、前記した特別の重合性組成物を用いることにより、この問題を解決した。前記したアクリロイル基やメタアクリロイル基を有する重合性化合物を含む組成物は、これを紫外線硬化してシール層とした場合、100%硬化反応させることが困難であるため、若干の未反応物が残り、長期高温放置すると、基板に対する接着性は充分であるが、

未反応物が原因でシール層の周辺5~1mm程度の部分に配向不良が発生し、ドメインが発生して表示性能が低下する。しかしながら、液晶の低分子量成分に対しては、その系外への移行を十分に防止する効果を有する。従つて、本発明の場合、シロキサン系シール層とその外側にアクリロイル基やメタクリロイル基を含有する重合性組成物から形成したシール層を配設したことにより、配向不良等の問題を生じずかつ液晶物質の系外への移行防止も十分に達成される。その上、アクリロイル基やメタクリロイル基を含有する重合性組成物は紫外線により短時間で硬化するので生産性上非常に有利である。

本発明において、シール部の構造は種々のものとしてすることができ、その例を第3図(a)~(d)に示す。本発明においては、シール部の構造は、接着性及び加工性の点から、第3図(c)で示した構造のものが好ましい。

本発明により液晶セルを製作する場合、シロキサン系接着剤をスクリーン印刷法で塗布し、2枚

の基板1,1'を貼合せ硬化させてシール層5を形成させた後、アクリロイル基やメタクリロイル基を含有する重合性組成物をデイスペンサー等により外側から印刷するか、又はスクリーンやグラビア印刷法により塗布した後、紫外線を、例えば10秒間程度照射して硬化させる。このようにして基板の貼合せを行った後、液晶を真空系より、セル内に充填し、またシール部にシール層間空隙部7が存在する場合には、その空隙部にも充填する。

本発明において、透明基板1,1'は種々の透明体から構成されるが、この場合の透明基板としては、プラスチックフィルムの使用が好ましく、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル類、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、アセチルセルロース、ポリアミン酸エステル、芳香族ポリアミド等の耐熱性樹脂、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド

- 7 -

ポリエチレン、ポリプロピレン等のビニル系ポリマー、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂及びそれらの変性体等から形成されたフィルムが挙げられる。これらのプラスチックフィルムの中、特にポリエステルフィルム及びポリエーテルサルフォンの使用が好ましい。また、本発明の原理はガラス基板を用いる液晶表示素子にも適用し得るもので、基板1,1'の少なくとも一方をガラス基板に置換することもできる。

前記シロキサン系接着剤(又はシリコン系接着剤)としては、従来公知のものを用いることができる。このようなシロキサン系接着剤は、ケイ素樹脂、即ち、分子中に、式



(ただし、Rは水素又はアルキル基又はフェニル基の1つ以上の官能基を示す)

を有するポリマーで、一般に、シリコン樹脂と呼ばれ、単独重合体の他、共重合体、変性体、ブレポリマー等が含まれる。また、このシリコン分子中にはエポキシ基、アミノ基等の活性基を含有することができる。より具体的には、分子中

に次式



を有するポリジメチルシロキサン(市販品としては「ダウコーニング200」、「ゼネラルエレクトリックSF69、SF96、SS4107」、「東レシリコンSE1700」等がある)及び分子中に次式



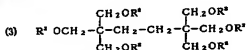
を有するポリメチルフェニルシロキサン(市販品としては、「ゼネラルエレクトリックSF1023、SFSR82、SR112」等がある)などが挙げられ、更に分子中にメチル基、フェニル基以外の官能基を導入したポリマーも使用できる。このようなポリマーとしては、水酸基を導入したポリマー(市販品としては「ゼネラルエレクトリックSR-173、SR-174」がある)、アルコキシ基を導入したポリマー(市販品としては、「ゼネラルエレクトリック

SR191がある)、シラノール基($-Si-OH$)を導入したポリマー(市販品としては「ダウコーニング340」がある)、アルキド基を導入したポリマー(市販品としては「ダウコーニングシルキッド50」がある)、 $-Si-H$ 基を導入したポリマー(市販品としては、「東レシリコンSE1760」がある)等が挙げられる。その他ソディウムメチルシリコネートや、エポキシ基を有するポリマーやフロロシリコンも使用できる。

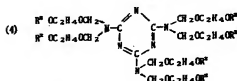
上述のようなシロキサン結合を有する反応硬化型ポリマーをそのまま、或いは $-Si-H$ 基を導入したポリマーを硬化剤として併用したり、また白金酸塩等の金属酸塩を反応促進剤として添加したり、シリカゲルや酸化チタン等の金属酸化物を着色や粘度調整やその他の特性改善の目的で添加したり、上述のポリマーの異種をブレンドしたり、共重合樹脂にしたりして、本発明における接着剤として使用される。なお、実際の使用に際しては、ポリマーの種類により1液自己架橋型としてもよく、また2液混合型として使用しても良い。

- 11 -

等がある。



この化合物の具体例としては、ジベンタエリスリトールヘキサ(又はペンタ、テトラ)アクリレート(又はメタアクリレート)等が挙げられる。

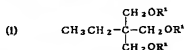


この化合物の具体例としては、メラミンヘキサ(又はペンタ、テトラ)アクリレート(又はメタアクリレート)等が挙げられる。

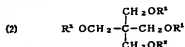
なお、前記式において、 R^2 はアクリロイル又はメタアクリロイル基であり、 R^2 は水素、アクリロイル又はメタアクリロイル基であるが、式(3)及び(4)において、 R^2 の少なくとも3個はアクリロイル又はメタアクリロイル基である。

本発明の好ましい態様によれば、前記3個以上

本発明で用いるもう一方のシール用接着剤は、アクリロイル基($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$)及びメタアクリロイル基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$)の中から選ばれる重合性官能基を3個以上有する重合性化合物を(そのプレポリマーも包含する)基材とするものである。この重合性化合物は、一般には、水酸基を3個以上有する従来公知の化合物に対し、アクリル酸又はメタアクリル酸あるいはその反応性誘導体を反応させることによって容易に得ることができる。その例を以下に示す。



この化合物の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート(又はメタアクリレート)等がある。



この化合物の具体例としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート(又はメタアクリレート)

- 12 -

のアクリロイル又はメタアクリロイル基を有する重合性化合物(以下、単に重合性化合物ともいう)に対し、増粘成分として、この化合物と混和し、かつ成膜性を有する化合物を添加するのが好ましい。この重合性化合物から得られるシール層は、基板に対する接着力に未だ十分ではなく、また幾分脆弱性であるという改良すべき点が残るが、この点は成膜性化合物を添加することによって改良することができる。この場合、成膜性化合物は、本発明で用いる重合性化合物と同一条件下で硬化し得る重合性化合物(モノマー、プレポリマーを含む)の他、高分子化合物自体も適用され、好ましくは、本発明で用いる重合性化合物の硬化反応時に、このものに対して反応するものの使用が有利である。このような成膜性化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。

- (1) モノアクリレート又はメタアクリレート：
 ラウリルアクリレート(メタアクリレート)、2-エチルヘキシルアクリレート(メタアクリレート)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(メタア

クリレート)、1,6-ヘキサジオールモノアクリレート(メタアクリレート)、ジシクロペンタジエンアクリレート(メタアクリレート)、ヒドロキシプロピルアクリレート(メタアクリレート)、2-ヒドロキシエチルアクリロイル(メタアクリロイル)ホスフィート等。

(2) ジアクリレート又はメタアクリレート:

1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(メタアクリレート)、ジエチレングリコールジアクリレート(メタアクリレート)、ネオペンチルグリコールジアクリレート(メタアクリレート)、ポリエチレングリコールジアクリレート(メタアクリレート)等。

(3) 重合性プレポリマー:

ポリエステルアクリレート(メタアクリレート)、ポリウレタンアクリレート(メタアクリレート)、エポキシアクリレート(メタアクリレート)、ポリエーテルアクリレート(メタアクリレート)、アルキドアクリレート(メタアクリレート)、ポリオ-

ルアクリレート(メタアクリレート)等。

(4) 高分子化合物

不飽和ポリエステル、アリルスルホアミドホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、セチルビニルエーテル樹脂、エポキシ樹脂等。

本発明で添加する成膜性化合物の添加量は、耐液品性や接着性との関連で適宜に決定される。

なお、本発明でいう成膜性化合物とは、前記のように、本発明で用いる3個以上のアクリロイル又はメタアクリロイル基を有する重合性化合物に対し、その接着力や耐腐性を改良するために補助成分をとって添加される3官能以下の重合性化合物又は高分子化合物と定義される。

本発明で用いる重合性化合物は、紫外線や電子線照射により重合硬化されるが、この場合、一般に、重合開始剤が併用され、例えば、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインエーテル、ベンジルメチルケタノール、ベンゾイルベンゾエート、 α -アシロキシエステル等のカルボニル化合物、テトラメチルチウラ

- 15 -

ムモノサルファイド、チオキサラン等のイオウ化合物が用いられる。紫外線照射により硬化反応を行う場合、硬化促進剤として、ジ-n-ブチルアミン等を使用し得るが、アミン類は一般に表示セル品質に悪影響を与えるため、その使用を省略するのが好ましい。紫外線照射用の光源としては、200~400nmの紫外線を多量に発生する高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キレノンランプ等の使用が有効である。

本発明により基板上にシール層を形成するには、前記した3個以上のアクリロイル又はメタアクリロイル基を有する重合性化合物(モノマー及びそのプレポリマーを含む)を含み、補助成分として、成膜性化合物、重合開始剤等を含み、さらに、希釈用の有機溶媒を含む重合性組成物を、基板面に塗布し、硬化させる。この場合、希釈用の有機溶媒としては、アルコール、ケトン、エステル、炭化水素等が単独又は混合物の形で用いられる。

本発明において、シール層5,6の厚は0.5~10 μ m程度であるが、表示面を考慮すると、0.5~3 μ m

の範囲にするのが特に好ましい。シール層5とシール層6との間隔は、0.5~10 μ m、好ましくは1~5 μ mであり、空腔部7に液晶を充填する場合、この間隔が余り狭くなると接着剤層同志がシール時に短絡して液晶が充填できなかつたりし、一方、この間隔が余り広すぎると、表示面を損なうようになる。

本発明においては種々の変更が可能であり、例えば、シール部は、第1図のように2つのシール層から構成されるものに限定する必要はなく、3層以上にすることにより、さらに信頼性の向上した製品を得ることができる。

【効果】

本発明の液晶表示素子は前記の構成であつて、プラスチック基板を用いる液晶表示素子の欠点であつた信頼性向上の問題、特に、耐高湿性、耐高湿高湿性において著しく改良されたものであり、例えば、湿度80%、相対湿度80%の使用環境にも長期間にわたつて充満耐え得るものである。

【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳述に説明する。

実施例 1

透明導電膜付きポリカーボネートフィルムにホトリソグラフィによる所定の電極を形成後、有機チタネート、エポキシ、ナイロンからなる配向膜を形成し、ラビングを行なう。この基板に、東レシリコーク社製、シリコン系接着剤SE-1700を第1図においてシール層5が得られるようにスクリーン印刷した。同様に配向処理を施した基板と、前記基板とを約 $10\mu\text{m}$ の高分子量子スパーサーを介して、配向軸が直交するように貼り合わせ、 150°C 、1時間加熱した。

次に、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート50重量部とテトラヒドロフルフリルアクリレート50重量部とベンジルメチルケタノール2重量部を含むメチルセロソルブ溶液を、ディスペンサーにより外側から印刷し、第1図におけるシール層6が得られるように塗布し、紫外線により10秒間照射し、硬化させ、第1図に示す構造の空セル

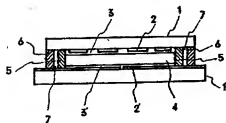
を作製した。次いで、E. Merck社製自動車用液晶ZLI-1565を表示セル部とシール層空腔部内の両方に真空封入法により封入し、封入口を超音波溶着により封止して、ツイステッドネマチック型の液晶表示素子を作製した。この液晶表示素子は長時間の高湿保存試験後でも配向劣化等の目視外観不良を全く生じなかった。

4. 図面の簡単な説明

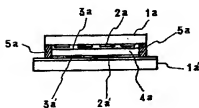
第1図は本発明の液晶表示素子の断面説明図であり、第2図は従来の液晶表示素子の断面説明図である。第3図(a)～(d)は、シール部構造の断面説明図である。

1,1' ……基板、2,2' ……透明導電膜、3,3' ……配向膜、4……液晶、5,6……シール層。

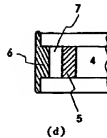
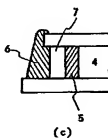
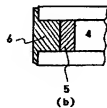
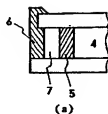
第 1 図



第 2 図



第 3 図



特許出願人 株式会社 リ コ ー
代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明